

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-283614

(43)Date of publication of application : 13.12.1986

(51)Int.Cl.

C08G 59/20

C08G 59/70

C08L 63/00

(21)Application number : 60-125780

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 10.06.1985

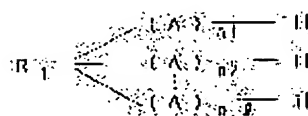
(72)Inventor : MURAI TAKAAKI
WATANABE MASA HARU
INOUE KIMIO
YANAGII TOYOKAZU

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A photocurable resin composition excellent in moldability, weathering resistance, heat resistance, electrical properties, etc., and suitable as, e.g., a sealant for electronic parts, containing a specified cyclohexane skeleton- containing epoxy resin and a photoinitiator as principal components.

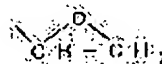
CONSTITUTION: The purpose photocurable resin composition is obtained by using an epoxy resin of formula I (wherein R1 is an active hydrogen-containing organic compound residue, n1, n2 and n3 are each 9 or 1W100, and their sum is 1W100, I is 1W100, A is an oxycyclohexane skeleton, X is formula III, -CH=CH2 or the like, and R2 is H, alkyl or the like) and a photoinitiator as principal components. The epoxy resin of formula I can be produced by polymerizing 4-vinylcyclohexene-1-oxide by ring opening by using an active hydrogen- containing organic compound as an initiator and epoxidizing the obtained vinyl side chain-containing polycyclohexene oxide polymer with an oxidizing agent.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-283614

④公開 昭和61年(1986)12月13日

6946-4 J

6946-4 J

6946-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑤発明の名称 硬化性樹脂組成物

②特 願 昭60-125780

②出 願 昭60(1985)6月10日

⑦發明者 村井 孝明 大竹市玖波4-11-7

⑦2 登明者渡辺 正治 大竹市玖波6-8-3

72 發明者 井上 公 夫 大竹市玖波 4-13-5

◎發 明 者 楊 井 豐 和 大竹市玖波 6-8-5

⑦出願人 ダイセル化学工業株式会社
堺市鉄砲町1番地

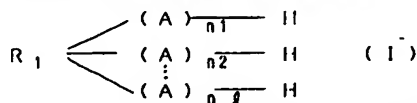
明 報 書

1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1)一般式(Ⅰ)で示されるエポキシ樹脂と光開始剤を主成分とする光硬化性樹脂組成物。

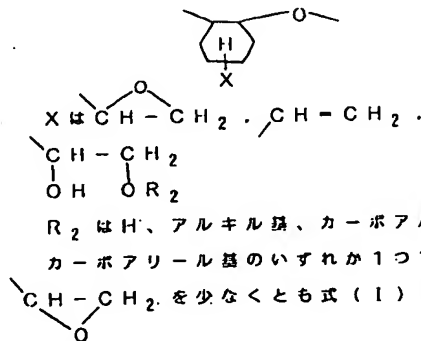


但し、 R_1 は 1 個の活性水素を有する有機化合物残基。

n_1, n_2, \dots, n_l は 0 又は 1~100 の整数で、その和が 1~100 である。

l は $1 \sim 100$ の整数を表わす。

Aは置換基を有するオキシシクロヘキサン
 骨格であり、次式で表わされる。



れた樹面中に1個以上含む。

(2) 光開始剤がトリアリールスルホニウム錯塩、ハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウム又はヨードニウム塩、第Ⅴ_a族又は第Ⅵ_a族元素の芳香族オニウム塩、又はこれらの混合物よりなる群より選ばれるものである特許請求の範囲第1項記載の光硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、光硬化性樹脂組成物に関する。さ

BEST AVAILABLE COPY

特開昭61-283614(2)

らに詳しくは、耐熱性、耐候性に優れた硬化物
を与える光硬化性エポキシ樹脂組成物に関する。

〔従来技術〕

近年、紫外線を照射することにより硬化する紫外線硬化型樹脂は、①無溶剤で低公害型である。②硬化速度が極めて速く製品の生産性が高い。③100%固形分として硬化するので硬化前後に於ける体積変化が極めて小さい。④素材による熱損失、または素材に対する熱影響がない。等の特徴から、種々の分野で使用されている。その中でも、エポキシ樹脂を光硬化させるプロセスは、エポキシ樹脂のもつ耐熱性、光沢性、密着性、耐水性といった特性を利用したもので、その応用範囲も広く期待されているものである。この光硬化性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂に光分解型の触媒を添加したものである。触媒には、スリーエム社から入手し売るFC-508、セネラルエレクトリック社から入手し売るUVE-1014のようなオニウム塩が使用されるの

は既に知られている。

これらの触媒で硬化せしめるエポキシ樹脂としては、3,4-エポキシシクロメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学工業製セロキサイド2021, UCC社製ERL-4221)に代表される。いわゆる、脂環式エポキシ樹脂が好適とされている。通常のエピクロロヒドリンとビスフェノールAまたはノボラックフェノールから製造されるエビ-ビス型エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂では硬化速度が遅く、使用されていない。またこれまでの脂環式エポキシ樹脂は低粘度の液状樹脂であるため、得られる光硬化性樹脂組成物の応用範囲が狭くなり主に液状のコーティング剤として用いられている。

一方エポキシ樹脂はその特性を利用して、プリント基板、IC封止、LED封止、抵抗、コンデンサーの封止等の電気分野、塗料分野、接着剤分野、ソルダーレジストインキ等のイ

ンキ分野に広く用いられている。

これら各種分野で光硬化性のエポキシ樹脂の出現が望まれているが、成型方法が異なり低粘度液状、高粘度液状固形状のエポキシ樹脂がそれぞれの用途で必要となる。

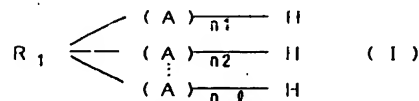
〔発明が解決しようとする問題点〕

このような状況に鑑み、本発明者らが鋭意検討し、特願昭59-014859で提唱したシクロヘキサン骨格を有する新規なエポキシ樹脂を用いることにより、各種成型方法に応じた性状を持ち、耐候性、耐熱性に優れた硬化物を与える光硬化性樹脂組成物が得られることを見出し本発明に至った。

〔発明の構成〕

すなわち本発明は、

「一般式(Ⅰ)で示されるエポキシ樹脂と光開始剤を主成分とする光硬化性樹脂組成物。

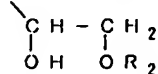
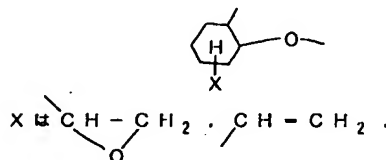


但し、 R_1 は1ヶの活性水素を有する有機化合物残基。

$n1, n2, \dots, n\ell$ は0又は1~100の整数で、その和が1~100である。

ℓ は1~100の整数を表わす。

Aは置換基を有するオキシシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。



R_2 はH、アルキル基、カーボアルキル基、カーボアール基のいずれか1つであるが、

$\text{CH}-\text{CH}_2$ を少なくとも式(Ⅰ)で表

BEST AVAILABLE COPY

特開昭61-283614 (3)

わさ
れた樹脂中に1個以上含む。」

である。

次に本発明について詳述する。

本発明の(1)式で表わされる新規エポキシ樹脂において、 R_1 は活性水素を有する有機物残基であるが、その前駆体である活性水素を有する有機物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1価のアルコールでも多価アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、

る。また乳酸、クエン酸、オキシカブロン酸等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

アミン類としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはメルカプトプロピオン酸の多価アルコールエステル、例えばエチレングリコールビス(メチルメルカプトプロピオン酸)エステル、トリメチロールプロパントリス(メルカプトプロピオン酸)エステル、ペン

entanジオール、1,6ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等がある。

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。

タエリスリトールペンタキス(メルカプトプロピオン酸)エステル等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール等がある。

また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。これらの化合物の不飽和2重結合は、さらにそれらがエポキシ化された構造でもさしつかえない。

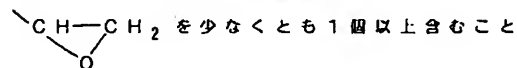
BEST AVAILABLE COPY

特開昭61-283614(4)

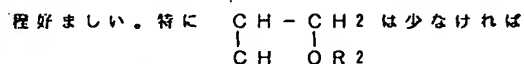
一般式(1)における n_1, n_2, \dots, n_l は0または1~100であるが、100以上では融点の高い樹脂となり取り扱いにくく、実際上は使用できるようなものとはならない。

l は1~100までの整数である。

式(1)におけるAの置換基Xのうち、

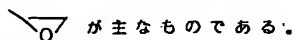


が必須であるが $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ が多ければ多い



少ない程好ましい。

すなわち、本発明において、置換基Xは



が主なものである。

本発明の(1)式で表わされる新規エポキシ樹脂は具体的には、活性水素を有する有機化合物を開始剤にし4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドを開環重合させることによって得られるポリエーテル樹脂、すなわち、ビニル基

ができる。

これらの触媒は反応物に対して0.01~10%、好ましくは0.1~5%の範囲で使用することができる。反応温度は-70~200℃、好ましくは-30℃~100℃である。

反応は溶媒を用いて行なうこともできる。溶媒としては活性水素を有しているものは使用することができない。

すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

さて、このようにして合成したビニル基側鎖を有するポリシクロヘキセンオキシド重合体をエポキシ化し、本発明の繊維強化プラスチックの主成分となる式(1)の新規エポキシ樹脂を製造するには過酸類、ハイドロパーオキシド類、のどちらかを用いることができる。

過酸類としては、過ギ酸、過酢酸、過安息香

酸類を有するポリシクロヘキセンオキシド重合体を過酸等の酸化剤でエポキシ化することによって製造することができる。

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドはブタジエンの2重化反応によって得られるビニルシクロヘキセンを過酢酸によって部分エポキシ化することによって得られる。

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドを活性水素存在下に重合させるときには触媒を使用することが好ましい。

触媒としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属類のアルコラート類、KOH、NaOH等のアルカリ類、BF₃、ZnCl₂、AlCl₃、SnCl₄等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげること

酸、トリフルオロ過酢酸等を用いることができる。

このうち特に過酢酸は工業的に安価に入手可能で、かつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤である。

ハイドロパーオキシド類としては、過酸化水素、ターシャリブチルハイドロパーオキシド、クメンパーオキシド等を用いることができる。

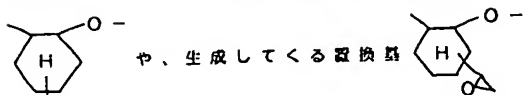
エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。例えば過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。また、ハイドロパーオキシドの場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素とあるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロパーオキシドと使用して触媒効果を得ることができる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

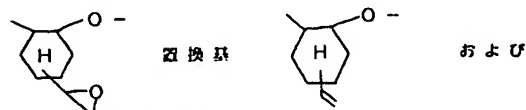
BEST AVAILABLE COPY

特開昭61-283614(5)

エポキシ化反応の条件によって、オレフィン結合のエポキシ化と同時に原料中の置換基

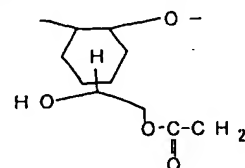


がエポキシ化剤等と副反応を起こした結果、変性された置換基が生じ、目的化合物に含まれてくる。目的化合物中の置換基 以下余白



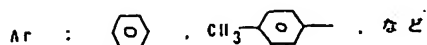
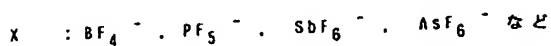
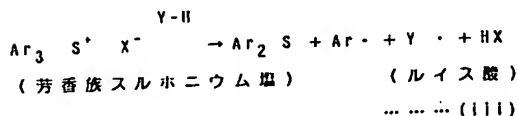
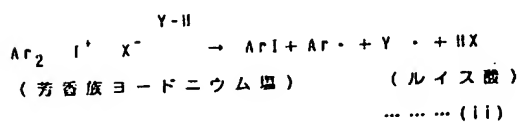
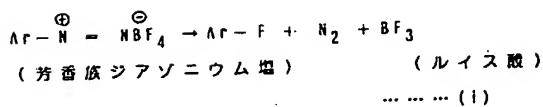
変成された置換基の3者の比はエポキシ化剤の種類、エポキシ化剤オレフィン結合のモル比、反応条件によって定まる。

変成された置換基は、例えば、エポキシ化剤が過酢酸の場合、下のような構造のものが主であり生成したエポキシ基と副生した酢酸から生じる。



濃縮等の通常の化学工業的手段によって、目的化合物を反応粗液から取り出すことができる。

本発明の光開始剤は代表的な化合物は次式で示される機構で光によりルイス酸を生成する反応触媒である。



Y-H : 溶剤

例えば米国特許第 4,231,951号 ; 第 4,256,828号 ; 第 4,138,255号及び第 4,058,401号各明細書に記載されているような周知の光重合開始剤の任意の1種でよい。好ましい光重合開始剤としては米国特許第 4,231,951号明細書に記載

のようなトリアリールスルホニウム錯塩、米国特許第 4,256,828号明細書に記載のようなハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウム塩又は芳香族ヨードニウム塩 ; 米国特許第 4,058,401号及び第 4,138,255号各明細書に記載のような第VI号a族元素の芳香族オニウム塩 ; 米国特許第 4,069,055号明細書に記載のようなVa族元素の芳香族オニウム塩を包含する。このような塩類はFC-508及びFC-509(ミネンタマイニングアンドマヌファクチュアリング社製)として、及びUVE-1014(ゼネラルエレクトリック社製)として市販されている。

本発明においては、一般式(i)で表される

エポキシ樹脂の特性を損わない限り、他のエポキシ樹脂と混合して用いることもできる。ここで他のエポキシ樹脂とは、一般に用いられているものであれば何でも良いが、例えばエビビス型エポキシ、ビスフェノールFエポキシ、ノボラックエポ

BEST AVAILABLE COPY

特開昭61-283614 (6)

シキ、樹脂型エポキシ、である。

光開始剤はエポキシ樹脂 100重量部当り約 0.1ないし30重量部の慣用の量で使用する。

本発明の光硬化性樹脂組成物は上記以外に必要なに応じて種々の添加剤を含有しても良い。さらに充てん剤、顔料、安定剤、流れ調整剤を含有して良いのは当然である。

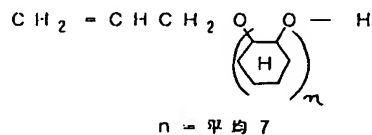
〔発明の効果〕

以上の様にして得られた本発明の光硬化性樹脂組成物は一般式(1)で示されるエポキシ樹脂の特性が活かされているため、耐熱性、耐酸性に優れ、電気特性も優れているため、コーティング剤電子部品の封止剤、粉体染料その他成型材料として有用である。

以下、実施例をもって本発明を説明する。

合成例1.

アリルアルコール58g(1モル)、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド868g(7モル)及びBF₃エーテラート4.7gを



の化合物429gを酢酸エチルに溶解して反応器に仕込み、これに過酢酸395gを酢酸エチル溶液として2時間にわたって滴下した。この間反応温度は40℃に保った。過酢酸の仕込み終了後、40℃でさらに6時間熟成した。反応粗液に酢酸エチルを追加し、炭酸ソーダ416gを含むアルカリ水で洗い、続いて蒸留水でよく洗浄した。

酢酸エチル層を蒸留し、粘潤な透明液体を得た。この化合物はオキシラン酸含有率が9.27%で赤外線吸収スペクトルで1260 cm^{-1} にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに1640 cm^{-1} に残存ビニル基による吸収が見られること、さらに合成例1と同様にこの

60℃で混合し、ガスクロマトグラフィー分析で4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドの転化率が98%以上になるまで反応させた。得られた反応粗液に酢酸エチルを加えて水洗し次に酢酸エチル層を蒸留して粘潤液体を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて原料に見られた810、850 cm^{-1} のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080、1150 cm^{-1} にエーテル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールは痕跡量であるが、赤外線吸収スペクトルで3450 cm^{-1} にOH基の吸収があることから本化合物は下式で示される構造であることが確認された。以下余白

化合物492gと過酢酸395gの反応を行い、粘潤な透明液体を得た。

この化合物はオキシラン酸含有率が9.27%で赤外線吸収スペクトルで1260 cm^{-1} にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに1640 cm^{-1} に残存ビニル基による吸収が見られること、さらに合成例1と同様にこの化合物492gと過酢酸395gの反応を行い、粘潤な透明液体を得た。

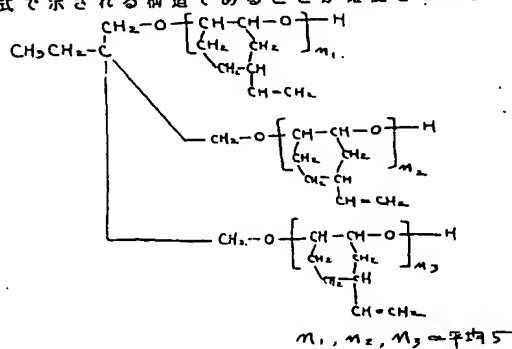
この化合物はオキシラン酸含有率が9.27%で赤外線吸収スペクトルで1260 cm^{-1} にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに1640 cm^{-1} に残存ビニル基による吸収が見られること、3450 cm^{-1} にOH基、1730 cm^{-1} に



から本化合物は一般式(1)の構造(R₁:グリシジル基又はアリル基、n=平均7、エポキシ基に酢酸が1部付加した基を含む)であることを確認した。

特開昭61-283614(7)

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原
 品に見られた 810 、 850 cm^{-1} のエポキシ基
 による吸収がなくなっていること、 1080 、
 1150 cm^{-1} にエーテル結合による吸収が存在
 すること、および NMR 分析より、本化合物は
 下式で示される構造であることが確認された。



この化合物はオキシラン酸含有率が9.03%で、赤外線吸収スペクトルで 1260 cm^{-1} にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに、 1640 cm^{-1} に残存ビニル基による吸収が見られること、 3450 cm^{-1} にOH基、 1730 cm^{-1} に

—COO— 基による吸収が見られることから本化合物は一般式 (I) の構造 (R_1 : トリメチロールプロパン残基 $\bar{n}_1 = 3$ 、 \bar{n}_2 、 \bar{n}_3 = 平均 5、エポキシ基に酢酸が付加した基を 1 部含む) であることを確認した。

ダイセル化学工業株式会社